

УДК 519.713: 628.4.02

**А.М. КАСИМОВ**, докт. техн. наук, профессор, заместитель директора структурного подразделения Государственное предприятие «Украинский научно-технический центр металлургической промышленности «Энергосталь» (ГП «УкрНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков

**Т.В. КОЗУЛЯ**, докт. техн. наук, профессор,

**Д.И. ЕМЕЛЬЯНОВА**, аспирант,

**М.М. КОЗУЛЯ**, аспирант

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), г. Харьков

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИЗВЕСТНЯКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ МОКРОЙ СЕРООЧИСТКИ ГАЗОВ НА ОБЪЕКТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Представлены результаты теоретического анализа экологической оценки исследования известняковой технологии мокрой сероочистки отходящих газов с получением жидких и газообразных серосодержащих остатков, а также двухводного сульфата кальция (гипса). Рассмотренный способ десульфуризации отходящих газов обеспечивает высокий уровень их экологической безопасности по серосодержащим веществам. Отмечено снижение реакционной способности исследуемых газов.

**Ключевые слова:** технология сероочистки газов, экологическая оценка, программное обеспечение, экологическая безопасность.

В связи с необходимостью внедрения в производственные процессы системы экологического менеджмента как основы для соответствия деятельности предприятий мировым стандартам по защите окружающей природной среды (ОПС) актуальной является разработка методической базы комплексной экологической оценки. Комплексность рассматривается с точки зрения объекта исследования как оценка системы «состояние–процесс–состояние», включающей составляющие исследуемого природно-техногенного комплекса (ПТК).

На уровне предприятия или отрасли под ПТК понимается сложное образование, состоящее из техногенной системы как совокупности взаимозависимых производственных систем, деятельность которых связана с негативным влиянием на природные компоненты комплекса. Эти составляющие представлены экосистемами ОПС и социальными системами в виде воздействия на человека, идентифицируемого как уровень здоровья населения. Таким образом формируется социально-эколого-экономическая модель природно-техногенного объекта с целью определения общей оценки его экологичности, выявления фактов нарушений или несоответствий действующим требованиям экологической безопасности.

Проблематика работы связана с загрязнением атмосферного воздуха серосодержащими выбросами при сжигании угольного топлива, нефти и природного газа, а также при выплавке цветных металлов и производстве серной кислоты. К основным способам защиты ОПС от серы и ее соединений относятся удаление серы из топлива, повышение качества процессов горения, создание принципиально новых технологий по очистке продуктов сгорания [1].

Целью данной работы является определение общих теоретических основ идентификации системы «состояние–процесс–состояние» для оценивания ПТК на базе исследования процессов, связанных с поступлением в ОПС отходящих серосодержащих газов и продуктов их трансформации. Для решения этой задачи необходимо обосновать выбор метода десульфуризации отходящих газов и дать оценку соответствия данных технологических решений экологическим ограничениям с использованием энтропийной функции состояния системы и протекающих в ней процессов, а также разработать программное обеспечение термодинамических расчетов для определения степени безопасности влияния выбросов на ОПС.

Десульфуризация отходящих  $\text{SO}_2$ -содержащих газов занимает ключевое место среди природоохранных меро-



приятый. Классификация методов десульфуризации может осуществляться на основе различных признаков, например типа и характера процесса, типа применяемого сорбента или получаемого продукта и др. Существует множество теоретически обоснованных способов очистки дымовых газов от диоксида серы, однако на практике целесообразно применять экономически выгодные и экологически безопасные решения [2].

Выбирая способ сероочистки отходящих газов, следует руководствоваться его экологическими характеристиками. В работе рассматривается технология мокрой известняковой десульфурации отходящих газов, получившая широкое распространение в мировой практике сероочистки. В Германии используются методы Кнауфф-Ресерч-Кортель и фирмы «Бишофф», в Японии – метод фирмы «Хитачи», в США – методы Саарберг-Хельтер-Лурги (СХЛ) и фирмы «Хемико».

К преимуществам мокрой известняковой технологии сероочистки отходящих газов относятся:

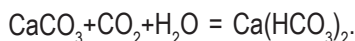
- доступность сорбента (распространенность известняка в природе);
- простота технологической схемы;
- использование продукта утилизации диоксида серы – двухводного сульфата кальция, который является сырьем в производстве вяжущего строительного материала (гипса).

Таким образом, проведение сероочистки рассматриваемым в данной работе методом является экологически безопасным процессом, обеспечивающим высокую степень улавливания диоксида серы. В случае технологических нарушений и аварий нейтральность и плохая растворимость реагентов и отходов позволяют избежать загрязнения объектов ОПС и нанесения вреда здоровью населения (табл. 1).

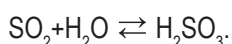
**Таблица 1 – Эффективность метода мокрой известняковой сероочистки дымовых газов**

Характеристика	Значение	Примечания
Температура: – процесса – дымовых газов перед установкой – дымовых газов после установки	45–80 °C 125 °C 55 °C	<ul style="list-style-type: none"> <li>– из эксплуатируемых очистных установок 80 % составляют «мокрые» скрубберы, 72 % из которых используют в качестве сорбента известняк, 16 % – известь и 12 % – другие реагенты;</li> <li>– выбор известняка (высокое содержание <math>\text{CaCO}_3</math>, низкое – Al, F и Cl) важен для достижения высокой степени сорбции <math>\text{SO}_2</math>;</li> <li>– иногда для поддержания pH рабочего раствора применяют органические буферы;</li> <li>– потери энергии на повторный нагрев дымовых газов относительно высоки по сравнению с сухими и комбинированными <math>\text{SO}_2/\text{NO}_x</math>-технологиями очистки, не требующими, как правило, повторного нагрева;</li> <li>– некоторые предприятия используют мокрые установки сероочистки с градирнями. Сброс очищенных дымовых газов в градирню устраняет необходимость в их повторном нагреве, экономит энергию, позволяет резко снижать концентрации загрязняющих веществ в выбросах</li> </ul>
Сорбент	Известняк, известь	
Мольное отношение Ca/S	1,02–1,1	
Надежность	95–99 % (от времени работы)	
Остатки/отходы	Гипс	
Чистота гипса	90–95 %	
Чистота известняка ( $\text{CaCO}_3$ )	80–85 %	
Время реакции	10 с	
Срок эксплуатации внутренней обшивки	Свыше 10 лет (каменный уголь)	
Степень удаления $\text{SO}_3$	Менее 70 %	
Общая степень улавливания $\text{SO}_2$	92–98 % (в зависимости от типа абсорбера)	
Степень удаления HCl	95–99 %	

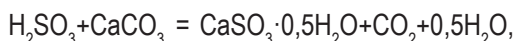
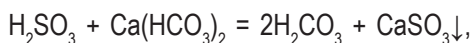
Исследуемый метод очистки основан на нейтрализации сернистой кислоты, получающейся в результате растворения диоксида серы, содержащегося в дымовых газах, щелочными реагентами – гидроксидом кальция (известью) или карбонатом кальция (известняком). При этом протекают следующие реакции. Малорастворимый в воде мел (известняк) в присутствии диоксида углерода и воды переходит в растворимый бикарбонат кальция:



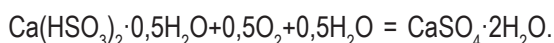
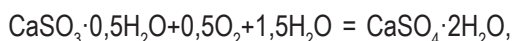
Диоксид серы растворяется в воде, образуя слабую сернистую кислоту:



Сернистая кислота реагирует с бикарбонатом и карбонатом кальция с получением бисульфита и сульфита кальция



которые доокисляются в устойчивый двуводный сульфат кальция:



Выделяющийся диоксид серы вновь растворяется в воде и улавливается суспензией. Подставив в формулы молекулярные массы всех реагирующих веществ и приведя все процессы к реакции образования двуводного гипса, определим, что для образования 1 кг чистого гипса необходимо 0,582 кг  $\text{CaCO}_3$ , 0,372 кг  $\text{SO}_2$ , 0,157 кг  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,94 кг  $\text{O}_2$ . Полученный в результате протекания указанных реакций сульфит кальция частично окисляется до сульфата, т.е. превращается в гипс.

Наиболее вероятной областью применения отходов сероулавливающих установок, работающих по «мокрому» известняковому способу, является их переработка в строительные материалы. Путем окислительного обжига отходов совместно с золой производят быстротвердеющие вяжущие строительные материалы, в частности асфальтобетон с сопротивлением сжатию около 500 кг/см<sup>2</sup>.

Сульфит кальция может также использоваться в сульфитцеллюлозном производстве [3].

Одним из направлений исследований по снижению экологической опасности метода мокрой очистки является применение в качестве сорбента известняка, что обосновано расчетными значениями энтропии ( $S$ , кДж/К) и функции Гиббса ( $G$ , кДж) для различных температурных режимов.

Образованные после технологического процесса газообразные выбросы, жидкие и твердые отходы и другие химические системы являются равновесными. Дальнейшее температурное воздействие на эти системы может привести к повышению их внутренней энергии и изменению состава вследствие самопроизвольного течения реакций, что связано с уменьшением изобарного потенциала. Исходя из этого термодинамического правила проведены исследования стабилизации параметров технологического процесса с точки зрения его безопасности для ОПС.

Протеканию реакций будут способствовать экзотермические эффекты (энергетический фактор, изменение энтальпии  $\Delta H$ ) и возрастание энтропии (энтропийный фактор, изменение энтропии  $\Delta S$ ), т.е. большие отрицательные значения  $\Delta H$  и положительные значения  $\Delta S$ . Тепловой эффект слабее зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции, поэтому равновесие определяется преимущественно концентрационной зависимостью энтропии [4].

С учетом исходной информации об энтропии веществ, участвующих в реакции, рассчитывают  $\Delta S$  и на основании полученного результата делают вывод о направленности реакций и составе продуктов (как целевых, так и в виде отходов):

$$\Delta S = \sum [n_i(S)_i]_{\text{кон}} - \sum [n_j(S)_j]_{\text{нач}},$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \sum [n_i(S_T^0 - S_{298}^0)_i]_{\text{кон}} - \sum [n_j(S_T^0 - S_{298}^0)_j]_{\text{нач}} \quad (1)$$

$$\Delta_r G(298) = \Delta_r H_{298} - 298 \Delta_r S_{298}, \quad (2)$$

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298} - T \Delta_r S_{298} + \Delta C_p \left[ (T - 298) - T \ln \frac{T}{298} \right], \quad (3)$$

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H_{298} - T \Delta_r S_{298} + \sum_{i=0}^I [n_i(H_n(T) - H_n(298))]_i -$$

$$- \sum_{j=0}^J [n_j(H_m(T) - H_m(298))]_j - T \left[ \sum_{i=0}^I [n_i(S_n(T) - S_n(298))]_i \right] +$$

$$+ T \left[ \sum_{j=0}^J [n_j(S_m(T) - S_m(298))]_j \right], \quad (4)$$



$$\Delta S = C_p (\ln T_2 - \ln T_1) = 2,3 \cdot C_p \lg \frac{T_2}{T_1}, \quad (5)$$

где  $S_T^0$  – стандартное значение энтропии при температуре  $T = 0$ ;  $S(T)$  – стандартное значение энтропии при заданной температуре  $T$ ;  $S_{298}^0$  – стандартная энтропия реакции  $T = 298$  K;  $\Delta_r S_{298}$  – изменение энтропии реакции при 298 K;  $H$  – энтальпия, кДж;  $H(T)$  – значение энтальпии при данной температуре  $T$ ;  $H(298)$  – значение энтальпии при 298 K;  $\Delta_r H_{298}$  – изменение энтальпии реакции при 298 K;  $G(298)$  – значение энергии Гиббса при 298 K;  $G_T^0$  – стандартное значение энергии Гиббса при температуре  $T = 0$ ;  $C_p$  – изобарная теплоемкость, Дж/К;  $\Delta C_p$  – изменение изобарной теплоемкости.

При прочих равных условиях повышение температуры усиливает влияние на изменение энтропии и, следовательно, на ход самопроизвольных процессов, что позволяет управлять образованием продуктов и отходов. Получаемые значения  $\Delta S^0$  для технологических реакций (1)–(5) оказываются точнее значений теплового эффекта [5].

Исходя из предложенной термодинамической модели оценки безопасности процессов составлена программа для автоматизации расчетов изменений показателей энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для температурных режимов 298, 500, 1000 K, которая реализована в Microsoft Visual Studio 2005 (рис. 1).

```

file:///D:/Мария/Статьи/Казахстан/Prog/Prog/bin/Debug/Prog.EXE
Введите количество элементов при входе:
1
Введите количество элементов при выходе:
2
m[0]=1
n[0]=1
n[1]=1
Введите начальные данные:
Hm298[0]=52.5
Hn298[0]=38.2
Hn298[1]=217.98
Sm298[0]=0.2193
Sn298[0]=0.2305
Sn298[1]=0.1146
Для T=500
HmI298[0]=23.290
HnI298[0]=21.2
HnI298[1]=10.393
SmI298[0]=0.279343
SnI298[0]=0.24612
SnI298[1]=0.125353
для T=1000
HmI298[0]=67.576
HnI298[0]=61.2
HnI298[1]=20.786
SmI298[0]=0.339186
SnI298[0]=0.300303
SnI298[1]=0.139761

Решение:
dltah298=203.68
dltas298=0.126
dltag298=166.192
dltagi<500>=103.018
dltagi<1000>=-8.588

```

Рисунок 1 – Пример работы программы для автоматизации расчетов термодинамических параметров технологических реакций

Результаты расчетов, полученных с использованием приведенных выше реакций очистки отходящих газов, указывают на изменение энергии Гиббса в сторону отрицательных значений в интер-

вале температур от 500 до 1000 °C (рис. 1). Это свидетельствует об активизации процессов сорбции в улавливающей суспензии при высокотемпературном режиме.

## ВЫВОДЫ

На основе проведенных исследований по оценке эффективности применения известных методов очистки газов на производствах, связанных с выбросом в атмосферу диоксида серы, получены следующие результаты:

– обоснован выбор известняковой технологии мокрой десульфуризации отходящих газов, указаны основные ее преимущества и недостатки;

– с учетом химических реакций, протекающих при использовании известняковой технологии, предложена термодинамическая модель поиска факторов управления качеством образующихся отходов производства и уровнем выбросов;

– на основе расчетов изменений показателей энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при различных температурных режимах разработано программное обеспечение оценки экологичности исследованных технологических процессов мокрой известняковой сероочистки отходящих газов.

Надано результати теоретичного аналізу екологічної оцінки дослідження вапнякової технології мокро-го сіркоочищення димових газів з отриманням рідких і газоподібних сірковмісних залишків, а також двуводного сульфату кальцію (гіпсу). Розглянутий спосіб десульфуризації відхідних газів забезпечує високий рівень їх екологічної безпеки щодо сірковмісних речовин. Відзначено зниження реакційної здатності досліджуваних газів.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Маляренко В. А.** Введение в инженерную экологию энергетики / В. А. Маляренко. – Х. : САГА, 2008. – 185 с.
2. **Комиссаров К. Б.** Комплексная очистка дымовых газов теплогенерирующих установок : монография / К. Б. Комиссаров, С. А. Лутков, А. В. Филь. – Ростов н/Д. : Филиал ФГОУ ВПО «Морская государственная академия им. адмирала Ф. Ф. Ушакова», 2007. – 134 с.
3. Термохимическая переработка вторичного сырья с целью его энергетического использования / В. А. Лихоманенко, И. В. Цветкова, С. Е. Терещенко, А. Н. Пауков // Коршуновские чтения : тр. Всероссийской науч.-техн. конф. – Тольятти, 2005. – С. 85–92.
4. Физическая химия / И. Н. Годнев, К. С. Краснов, Н. К. Воробьев и др. ; под ред. К. С. Краснова. – М. : Высшая школа, 1982. – 687 с.
5. **Абрамов А. И.** Повышение экологической безопасности ТЭС / А. И. Абрамов, Д. П. Елизаров. – М. : МЭИ, 2002. – 377 с.

*Поступила в редакцию 22.01.2016*

One be provided results of theoretic analysis of environmental estimation for investigation of limestone technology of wet waste gas desulfurization to obtain liquid and gaseous sulfur-containing residues and dihydrates calcium sulfate (gypsum). Studied method of waste gas desulfurization guarantees high level of its environmental safety according to sulfur-containing substances. Decrease of reactivity of investigated gases was noted.